

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-061821

(43)Date of publication of application : 07.03.1995

---

(51)Int.Cl. C01G 49/00  
C04B 35/40  
H01F 1/34  
H01P 1/36  
H01P 1/38  
H01P 11/00

---

(21)Application number : 05-225006 (71)Applicant : TAIYO  
YUDEN CO  
LTD

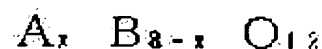
(22)Date of filing : 19.08.1993 (72)Inventor : AKITA  
KAZUYOSH

---

(54) PRODUCTION OF GARNET-TYPE MAGNETIC MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase the sintered density up to  $\geq 97\%$  and reduce the insertion loss when used for a device for a non-reciprocal line by using a specified powdery raw material as the main component and adding a metal peroxide thereto.



CONSTITUTION: Constituent raw material compounds respectively containing each element of the powdery raw material represented by the formula [A is yttrium or one or more kinds of rare earth metal elements; B is one or more kinds of metals including iron; (x) satisfies  $2.98 \leq x \leq 3.06$ ] are blended according to the dry method and calcined at 1000 to 1200°C for 2 to 4hr in an atmosphere of 1 to 10atm and 40 to 100% oxygen concentration. Copper peroxide (CuO<sub>2</sub>) and a binder are admixed therewith and the amount of the copper peroxide is

$\leq 1.5\text{mol}\%$  based on the calcined material. The resultant mixture is dried and granulated and the obtained granules are molded into a shape required for each special use. The shaped material is heated to about  $500^{\circ}\text{C}$  to burn up the binder and subsequently sintered together with an inert gas of Ar, nitrogen, etc., having 10 to 100% partial pressure of oxygen at  $1200^{\circ}\text{C}$  under 4 to 10atm for 3 to 8hr, thus producing the objective dense ferrite sintered material having  $\leq 0.01\%$  porosity.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願

特開平7-

(43) 公開日 平成7年(1995)3月7日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 1 G 49/00

D

C 0 4 B 35/40

H 0 1 F 1/34

C 0 4 B 35/40

H 0 1 F 1/34

J

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全4頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平5-225006

(22) 出願日

平成5年(1993)8月19日

(71) 出願人 000204284

太陽誘電株式会社

東京都台東区上野6丁目16番20号

(72) 発明者 秋田 千芳

東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

(74) 代理人 弁理士 佐野 忠

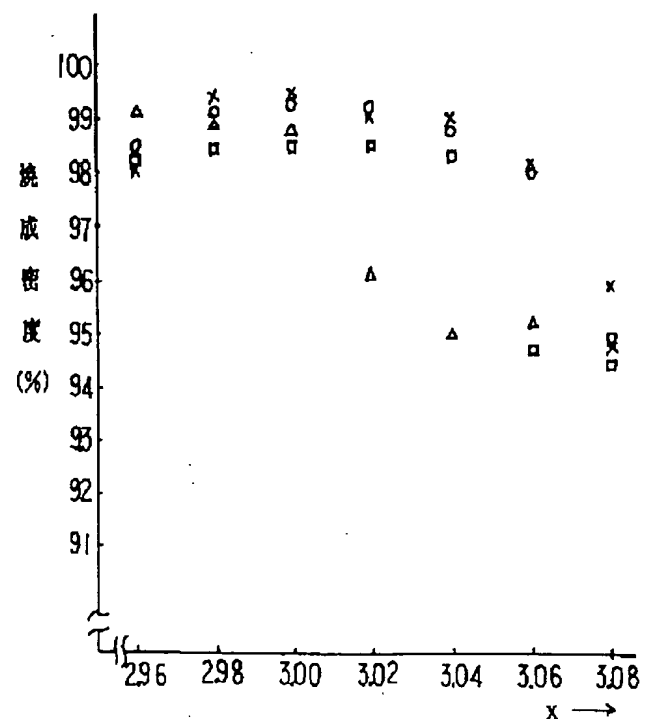
(54) 【発明の名称】 ガーネット型磁性材料の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 焼成密度を理論値の97%以上より大きくできるガーネット型磁性材料を提供する。

【構成】 一般式  $A_x B_{8-x} O_{12}$  (AはY又は希土類元素の1種又は2種以上、Bは鉄を含む1種又は2種以上の金属) であり、 $2.98 \leq x \leq 3.06$  であるガーネット型磁性材料の原料粉末に金属の過酸化物 ( $CuO_2$ ) を添加して焼成する。

【効果】 焼成密度を理論値の98%以上にできるガーネット型磁性材料を提供できるので、高周波数帯域のアイソレータやサーキュレータ等の非可逆線路用デバイス等に用いれば挿入損失を少なくできる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式  $A_x B_{8-x} O_{12}$

(式中、Aはイットリウム又は希土類元素の1種又は2種以上、Bは鉄を含む1種又は2種以上の金属)で表され、 $x$ が $2.98 \leq x \leq 3.06$ の範囲にあるガーネット型磁性材料の原料粉末を主成分とし、該原料粉末に金属の過酸化物を添加して焼成するガーネット型磁性材料の製造方法。

【請求項2】 金属の過酸化物が過酸化銅であり、その添加量が原料粉末に対して1.5モル%以下である請求項1記載のガーネット型磁性材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、特にアイソレータやサーキュレータなどの高周波フェライトデバイスに好適とされるガーネット型磁性材料の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より高周波帯域におけるアイソレータやサーキュレータといった非可逆線路などのデバイス用磁性材料として、YIGフェライトに代表されるガーネット型磁性材料が用いられている。これは、このガーネット型磁性材料が高周波において最も損失の少ない材料であるからであるが、十分な飽和磁化と損失の低減を達成するためには高密度な焼結体を得る必要がある。このようなガーネット型磁性材料は一般に、酸化第二鉄と酸化イットリウム及び微量の添加剤の粉末混合物を空气中で仮焼してフェライト化させ、これを粉砕し所定の形状に成型して得られる成型体を、常圧下酸素濃度10~100%となる雰囲気のもと1200℃以上の温度で焼成し、フェライト粒子径や磁気特性を制御することにより製造されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のような焼成条件、特に空气中で焼成した場合には、焼成密度は理論値の60~97%であるに過ぎない。本発明の目的は、焼成密度を97%より大きくできるガーネット型磁性材料を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために、一般式  $A_x B_{8-x} O_{12}$  (式中、Aはイットリウム又は希土類元素の1種又は2種以上、Bは鉄を含む1種又は2種以上の金属)で表され、 $x$ が $2.98 \leq x \leq 3.06$ の範囲にあるガーネット型磁性材料の原料粉末を主成分とし、該原料粉末に金属の過酸化物を添加して焼成するガーネット型磁性材料の製造方法を提供するものである。この際、金属の過酸化物は過酸化銅であり、その添加量は原料粉末に対して1.5モル%以下であることが好ましい。

【0005】本発明においては、一般式  $A_x B_{8-x} O_{12}$

で表され、 $x$ が $2.98 \leq x \leq 3.06$ の範囲にあるガーネット型磁性材料の原料粉末を用いる。

【0006】上記一般式中、Aはイットリウム又は希土類元素の1種又は2種以上、Bは鉄を含む1種又は2種以上の金属である。Aに含まれる元素としてイットリウム以外の希土類元素としては、Gd、Bi、Dx、Yb等が挙げられ、また、Bに含まれる鉄以外の元素としてはAl、Mn、Ga、Sc、In、Ti等が挙げられる。また、 $2.98 \leq x \leq 3.06$ であり、 $x$ がこれより少ないと、後に得られる磁性材料がガーネット型単相ではなくなり、これより多いと焼結密度が急激に減少する。

【0007】上記一般式で表される化合物からなる原料粉末は、それぞれの元素を含む構成原料化合物を通常のセラミック法、すなわち乾式法で混合し、これを仮焼してガーネット型磁性材料の原料粉末としたものである。その原料化合物としては、 $Y_2 O_3$ 、 $Gd_2 O_3$ 、 $Fe_2 O_3$ 、 $Al_2 O_3$ 等が挙げられ、これらの混合比は磁気特性のシリーズ化などで適正割合は変化する。

【0008】また、仮焼条件としては、原料粉末を空气中で仮焼することもできるが、原料組成物を1~10気圧で酸素濃度40%以上、すなわち40~100%の雰囲気下において仮焼することも好ましい。この仮焼工程における焼成温度としては例えば1000~1200℃が例示され、その焼成時間としては例えば2~4時間が例示される。温度が高過ぎると焼結が進行し過ぎ、低過ぎると反応が進まない。時間が長すぎても反応が完結しておれば問題がないが、短過ぎると未反応物が残ってしまう。

【0009】上記仮焼工程を経て得られた仮焼物は、粉砕されてガーネット型磁性材料の原料粉末とすることもできるが、この仮焼物に対し、金属の過酸化物を添加した後粉砕しても良い。金属の過酸化物としては例えば $CuO_2$ 、 $BaO_2$ 等が挙げられ、仮焼物に対して $CuO_2$ の場合には1.5モル%以下が好ましく、これ以上では後に行う焼成後2次相を生じ、ガーネット単相ではなくなってしまうことがある。上記仮焼物のガーネット型磁性材料の原料粉末と金属の過酸化物の混合物にはポリビニルアルコール系等のバインダーを添加した後、その混合物を乾燥し、造粒する。

【0010】それから、アイソレータやサーキュレータ等の具体的な用途に応じた形状に成型される。この成型体を500℃程度で加熱処理してバインダーを焼失させる、いわゆる脱バイ処理を行った後、最終的には酸素分圧が酸素濃度で10%以上、すなわち10~100%となる雰囲気下において1200℃以上で焼成する。雰囲気中の酸素以外の成分としてはHe、Arや窒素等の不活性ガスが挙げられる。酸素濃度を10~100%とすることは、最終的に気孔率(試料の任意の切断面における気孔の占める面積を百分率で表示したもの)を0.0

1%以下に低下させ、フェライトの結晶粒子径、磁気特性を制御するために好ましく、また、1200℃以上とすることは、有効な焼結を進行させ、気孔率を効果的に低下させた緻密なフェライト焼成体を得るために好ましい。

【0011】上記の焼成工程において1200℃以上に加熱する時間は3～8時間、その雰囲気圧力は問わないが、4～10気圧が好ましい。時間が長過ぎても問題ないが、短か過ぎたり、圧力が低すぎると気孔率の上昇を招く。また、圧力が10気圧を越えても効果が10気圧で頭打ちとなり、向上しない。1200℃に至るまでは、上記の酸素濃度及びこの圧力の雰囲気下で段階的に昇温させることも好ましい。得られた焼成体は冷却されるが、上記焼成時と同じ雰囲気下で冷却しても良いが、1000℃まではその雰囲気下で冷却し、それ以下では大気中で冷却することもできる。

【0012】このようにして高密度のガーネット型磁性材料が得られるが、X線回折法により調べることにによりほぼ100%ガーネット相であることが確かめられ、気孔率も極めて小さいことが確かめられる。

【0013】

【作用】ガーネット型磁性材料の原料粉末に金属の過酸化物を添加して焼成するようにしたので、過酸化物の存在により、その酸素が寄与することにより過剰の酸素の影響下で焼成が行われる。これにより、酸素欠損による格子欠陥を起り難くし、これにともない結晶が成長し易く、気孔率が低減され、高密度化されと考えられるが、詳細は明らかでない。

【0014】

【実施例】次に本発明の実施例を説明する。

実施例1、比較例

上記一般式 $A_x B_{8-x} O_{12}$ の $x$ が図1の横軸に示すそれぞれの値になるようなモル比で酸化第二鉄 $Fe_2 O_3$ と、酸化イットリウム $Y_2 O_3$ を秤量し、ボールミルで16時間湿式混合し、それぞれの混合物を製造した。これらのそれぞれの混合物を乾燥した後、空气中1100℃で4時間仮焼した。これらのそれぞれの仮焼物150gに過酸化物として $CuO_2$ を2モル% (390mg)、1.5モル%、1.0モル%及び0モル%添加しボールミルで粉碎混合し、乾燥した。このそれぞれの乾燥物に有機バインダー（ポリビニルアルコールなど）を加えて造粒し、2000Kg/cm<sup>2</sup>の圧力で直径20mm、厚さ2mmの円板状ペレットを成形した。得られたそれぞれの成形体を酸素中、1400℃で6時間焼成した。

【0015】得られた焼成体の密度（理論密度に対する相対焼成密度）及びX線回折によるガーネット相の最強ピークを100としたときの異相（スピネル相）の強度を図1、図2に示す。図1、2中、□は $CuO_2$ なし、×は $CuO_2$  1.0モル%、○は $CuO_2$  1.5モル%、

△は $CuO_2$  2.0モル%の場合を示す。

【0016】図から、 $CuO_2$ を2モル%（比較例）添加すると、 $x$ が3以上で異相が生じ、密度にも減少が見られ、また、 $x$ が2.98より小さく、3.06より大きい場合（いずれも比較例）にも異相が観察され、 $x$ が2.98 ≤  $x$  ≤ 3.06の範囲、 $CuO_2$ が1.5以下0以上で異相のない高密度のガーネット型磁性材料が得られることがわかる。

【0017】実施例2

高純度の $Y_2 O_3$ 、 $Gd_2 O_3$ 、 $Fe_2 O_3$ 、 $Al_2 O_3$ を実施例1と同様に混合した後、空气中、1200℃で仮焼し、 $Y-Gd-Fe-Al$ 系のガーネット型磁性材料の原料粉末を得た。この仮焼物150gに $CuO_2$ を130mg加えて実施例1と同様に粉碎、混合し、乾燥した。実施例1と同様にこの乾燥物に有機バインダーを加えて造粒し、円板状ペレットの成形体を得た。これについても実施例1と同様に密度とX線回折による相を調べたところ、実施例1と同様に異相がなく、高密度であった。

【0018】実施例3

実施例2において、仮焼物の化合物が $(Y_{1-x} Gd_x)_{1-y-z} (Fe_{1-y-z} Al_y Mn_z)_{8-w} O_{12}$ （但し、式中、 $0 \leq x \leq 0.6$ 、 $0 \leq y \leq 1.0$ 、 $0 \leq z \leq 0.20$ 、 $2.98 \leq w \leq 3.06$ ）で表される構成成分の酸化物を用いた以外は同様にして成形体の焼成体を得たが、実施例1と同様に異相はなく、高密度であった。

【0019】実施例4

実施例2において、仮焼物の化合物が $(Y_{1-x} Bi_x)_{1-y-z} (Fe_{1-y-z} O_{12})_{8-w}$ （但し、式中、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $2.98 \leq w \leq 3.06$ ）で表される構成成分の酸化物を用いた以外は同様にして成形体の焼成体を得たが、実施例1と同様に異相はなく、高密度であった。

【0020】実施例5

実施例2において、仮焼物の化合物が $Y_{1-y} (Fe_{1-y} Ga_y)_{8-w} O_{12}$ （但し、式中、 $0 \leq y \leq 1.0$ 、 $2.98 \leq w \leq 3.06$ ）で表される構成成分の酸化物を用いた以外は同様にして成形体の焼成体を得たが、実施例1と同様に異相はなく、高密度であった。

【0021】

【発明の効果】本発明によれば、ガーネット型磁性材料の原料粉末に過酸化物を添加し、焼成したので、過酸化物の添加のないものに比べ、焼成密度を例えば98%以上にできる高密度化したガーネット型磁性材料を得ることができ、高周波数帯域のアイソレータやサーキュレータ等の非可逆線路用デバイスに用いれば挿入損失を少なくすることができる。

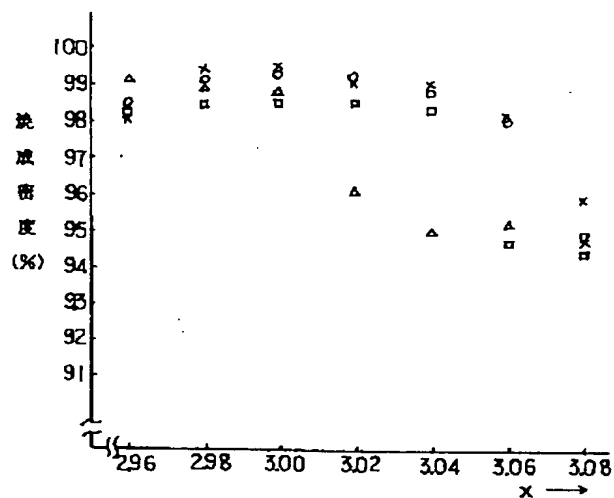
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法の実施例及び比較例で得られた焼成体の焼成密度を示すグラフである。

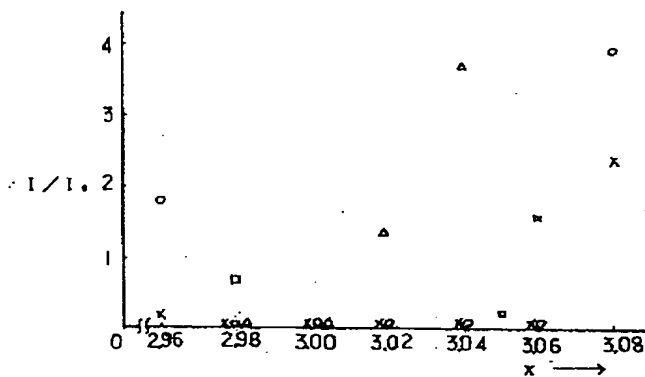
【図2】本発明の方法の実施例及び比較例で得られた焼

成体のX線回折による結果を示すグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

H 01 P 1/36

1/38

11/00

識別記号

弁内整理番号

F I

技術表示箇所

A

H